

(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt



(10) **DE 10 2014 104 401 A1 2015.10.01**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 104 401.0**

(22) Anmeldetag: **28.03.2014**

(43) Offenlegungstag: **01.10.2015**

(51) Int Cl.: **C03C 10/12 (2006.01)**

C03C 3/083 (2006.01)

C03C 3/089 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

A61K 6/06 (2006.01)

(71) Anmelder:

DeguDent GmbH, 63457 Hanau, DE

(72) Erfinder:

Vollmann, Markus, Dr., 63571 Gelnhausen, DE;

Schusser, Udo, Dr., 63755 Alzenau, DE

(74) Vertreter:

**Stoffregen, Hans-Herbert, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
63450 Hanau, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings und eines Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-% eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO₂, HfO₂ oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

– Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße d₅₀ = x mit 0,3 µm ≤ x ≤ 1,5 µm aufweist,

– Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur TAU in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit tH,

– Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur TAB aus dem Behälter beträgt TAU ≥ TAB, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser. Auch nimmt die Erfindung Bezug auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings und der Verwendung des Lithiumsilikat-Glasrohlings. Die Erfindung nimmt auch Bezug auf die Verwendung des Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings sowie auf ein Dentalprodukt.

[0002] Rohlinge aus Lithiumsilikat-Glaskeramik haben sich im Bereich der Zahntechnik aufgrund ihrer Festigkeit und Biokompatibilität bewährt. Dabei zeigt sich der Vorteil, dass dann, wenn ein Lithiumsilikat-Rohling Lithiummetasilikat als Hauptkristallphase enthält, eine problemlose maschinelle Bearbeitung möglich ist, ohne dass ein hoher Werkzeugverschleiß auftritt. Erfolgt sodann eine Wärmebehandlung, in der das Produkt in eine Lithiumdisilikat-Glaskeramik umgewandelt wird, ergibt sich eine hohe Festigkeit. Auch sind gute optische Eigenschaften und eine gute chemische Stabilität gegeben. Entsprechende Verfahren sind der DE 197 50 794 A1 oder der DE 103 36 913 B4 zu entnehmen.

[0003] Es hat sich gezeigt, dass die Festigkeit erhöht und eine gute Transluzenz erzielbar ist, wenn den Ausgangsrohstoffen in Form von Lithiumkarbonat, Quarz, Aluminiumoxid etc., also üblichen Anfangskomponenten, zumindest ein Stabilisator aus der Gruppe, Zirkonoxid, Hafniumoxid oder Mischungen dieser, insbesondere Zirkonoxid, beigegeben wird. Der Gewichtsanteil des Stabilisators in der Ausgangsmischung kann dabei bis zu 20% betragen. Insoweit wird beispielhaft auf die DE 10 2009 060 274 A1 oder die WO 2012/175450 A1, die WO 2012/175615 A1, die WO 2013/053865 A2 oder die EP 2 662 342 A1 verwiesen.

[0004] In der Praxis zeigen sich jedoch dahingehend Probleme, dass nach der finalen Kristallisation, also insbesondere dann, wenn in dem Lithiumsilikat-Glas als Hauptkristallisationsphase Lithiumdisilikat vorliegt, die Stabilisatoren, insbesondere Zirkonoxid, rekristallisieren, gleichwenn dieses zuvor in der Glasphase des Lithiumsilikats vollständig gelöst war.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt u. a. die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings zur Verfügung zu stellen, das sicherstellt, dass der Stabilisator auch beim anschließenden Wärmebehandeln, insbesondere dann, wenn Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase vorliegen soll, nicht rekristallisiert.

[0006] Nach einem weiteren Aspekt soll sichergestellt sein, dass die abzufüllende Schmelze im industriellen und reproduzierbaren Maßstab zu insbesondere dentalen Produkten wie Presspellets oder mittels CAD/CAM-Verfahren zu bearbeitenden Blöcken geformt werden kann. Es soll verhindert werden, dass beim Befüllen der Formen ein sogenanntes „Hochschwappen“ der Schmelze im Forminneren erfolgt, so dass die gewünschte glatte, horizontal verlaufende Oberfläche des erstarrten Formkörpers nicht erzielbar ist.

[0007] Zur Lösung eines oder mehrerer Aspekte sieht die Erfindung vor ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, das die Verfahrensschritte umfasst:

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu m \leq x \leq 1,5 \mu m$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

[0008] Die Erfindung zeichnet sich jedoch auch aus durch ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, mit den Verfahrensschritten:

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu m \leq x \leq 1,5 \mu m$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} - Y^\circ C = T_{AB}$ mit $150^\circ C \leq Y \leq 350^\circ C$ und $T_{AU} \geq 1400^\circ C$, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

[0009] Nach der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, die Verfahrensschritte:

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu m \leq x \leq 1,5 \mu m$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A mit $5 K/sec \leq A \leq 100 K/sec$ bis zu einer Temperatur T_M mit $T_M \geq 600^\circ C$ erfolgt.

[0010] Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu m \leq x \leq 1,5 \mu m$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} mit $1450^\circ C \leq T_{AU} \leq 1600^\circ C$ in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H mit $t_H \geq 1 h$,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

[0011] Insbesondere nimmt die Erfindung Bezug auf ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu m \leq x \leq 1,5 \mu m$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} mit $1450^\circ C \leq T_{AU} \leq 1600^\circ C$ in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H mit $t_H \geq 1 h$,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} - Y^\circ C = T_{AB}$ mit $150^\circ C \leq Y \leq 350^\circ C$ und $T_{AU} \geq 1400^\circ C$, wobei das Befüllen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A mit $5 K/sec \leq A \leq 100 K/sec$ bis zu einer Temperatur T_M mit $600^\circ C \leq T_M$ erfolgt.

[0012] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dann, wenn das Stabilisatorpulver, insbesondere Zirkonoxidpulver, eine Korngröße d_{50} zwischen $0,3 \mu m$ und $1,5 \mu m$ aufweist, das Zirkonoxid gut in Lösung geht und dort verbleibt, also in amorpher Phase vorliegt, und zwar auch dann, wenn die Schmelze in die Form gefüllt, abgekühlt und sodann ein oder mehreren Wärmebehandlungen zur Bildung von zumindest Lithiumdisilikat-Kristallen ausgesetzt wird.

[0013] Um das „Hochschwappen“ zu vermeiden, hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Glasschmelze mit einer Abflusstemperatur T_{AB} $1200^\circ C \leq 1350^\circ C$, vorzugsweise $1250^\circ C \leq T_{AB} \leq 1300^\circ C$ aus dem Behälter fließt, wobei bis zum Abfüllen der Formen eine Abkühlung bis insbesondere im Bereich von $1150^\circ C$ möglich ist, ohne dass Nachteile bei der Endform der Lithiumsilikat-Glasrohlinge nach Abkühlen der Schmelze in der Form feststellbar sind.

[0014] Durch das Abkühlen der Schmelze im Vergleich zu der Temperatur, bei der die Ausgangsstoffe geschmolzen und durch Thermik homogenisiert werden, ohne dass es mechanischer Hilfsmittel wie Rührer bedarf, ergibt sich der Vorteil, dass die Schmelze eine Viskosität aufweist, die das reproduzierbare Befüllen der Formen bei gleichzeitiger Erzielung einer horizontal verlaufenden Oberfläche ermöglicht. Das Verhindern der Rekristallisation wird möglicherweise auch dadurch unterstützt, dass die Schmelze in der Form im Bereich zwischen $5 K/sec$ und $100 K/sec$ abkühlt, wodurch verhindert wird, dass sich Keime für das Stabilisatormaterial bilden. Die Abkühlrate gilt zumindest bis zu einer Temperatur $T_M \geq 600^\circ C$, insbesondere $600^\circ C \leq T_M \leq 650^\circ C$.

[0015] Anschließend kann ein Abkühlen auf Raumtemperatur in üblicher Art und Weise erfolgen.

[0016] Wichtig ist auch das Homogenisieren der Schmelze, wobei sich als vorteilhaft erwiesen hat, wenn die Schmelze bei der Temperatur T_{AU} , die zwischen $1500^\circ C$ und der Warmfestigkeit des verwendeten Tiegelmaterials, wie Platinlegierung, liegt, über einen Zeitraum von zumindest 1 Stunde, insbesondere über einen Zeitraum zwischen 2 und 7 Stunden gehalten wird. Ein mehrfaches Aufschmelzen ist nicht erforderlich.

[0017] Die Erfindung zeichnet sich folglich auch dadurch aus, dass nach Schmelzen der Rohstoffe in dem Behälter und Homogenisieren in diesem, insbesondere durch Thermik, die Schmelze unmittelbar in die Behältnisse abgefüllt wird.

[0018] Folglich zeichnet sich die Erfindung und in Abweichung vom Stand der Technik bevorzugterweise dadurch aus, dass die Herstellung einer Fritte und das Wiederaufschmelzen dieser nicht erforderlich sind, ohne dass sich Nachteile hinsichtlich des Homogenisierens ergeben. Somit ergibt sich im Vergleich zum Stand der Technik grundsätzlich eine kürzere Verfahrensdauer bzw. eine kostengünstigere Herstellung des Rohlings.

[0019] Die Erfindung wird selbstverständlich nicht verlassen, wenn eine Fritte hergestellt wird, die wieder aufgeschmolzen wird.

[0020] Auch besteht die Möglichkeit, dass die Schmelze in dem Behälter, die durch Thermik homogenisiert wird, während des Homogenisierens abgekühlt wird. So kann die Schmelze z. B. zunächst über eine Zeitdauer von 2 bis 6 Stunden auf einer Temperatur T_1 mit $1450^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 1550^\circ\text{C}$ und sodann über eine Zeit t_2 auf einer Temperatur $1200^\circ\text{C} \leq t_2 \leq 1300^\circ\text{C}$ gehalten werden, um anschließend zum Befüllen der Formen abgegossen zu werden bzw. abzufließen.

[0021] Insbesondere zeichnet sich die Erfindung dadurch aus, dass das verwendete Pulver des Weiteren eine Korngröße $d_{10} = 0,5 x$ und/oder $d_{90} = 1,5 x$, insbesondere $d_{10} = 0,5 x$ und $d_{90} = 1,5 x$, mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist.

[0022] Durch die diesbezüglichen Nebenbedingungen ist sichergestellt, dass der Anteil kleiner Körner so gering ist, dass ein Agglomerieren nicht erfolgt. Durch die Begrenzung der Anzahl der großen Körner ist gleichfalls ein Lösen des Stabilisators im erforderlichen Umfang sichergestellt.

[0023] Insbesondere ist vorgesehen, dass der Stabilisator mehr als 90 Gew.-% ZrO_2 , insbesondere mehr als 95 Gew.-% ZrO_2 , bevorzugterweise mehr als 97,5 Gew.-% ZrO_2 enthält.

[0024] Bevorzugterweise weist die Zusammensetzung des Rohlings in Gew.-% folgende Bestandteile auf:

SiO_2	46,0–72,0
Li_2O	10,0–25,0
ZrO_2	8,0–20,0
Al_2O_3	0,1–8,0
K_2O	0,1–5,0
CeO_2	0,0–4,0
B_2O_3	0,0–4,0
Na_2O	0,0–4,0
Tb_4O_7	0,0–2,5

zumindest einen Keimbildner 1,0–10,0

wie P_2O_5

sowie 0,0 bis 4,0 von zumindest einem Additiv, wobei die Gesamtsumme 100 Gew.-% ausmacht.

[0025] Das Additiv kann zumindest ein Oxid aus Gruppe sein: BaO , CaO , MgO , MNO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3

[0026] Des Weiteren ist die Erfindung gekennzeichnet durch ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings unter Verwendung des Lithiumsilikat-Glasrohlings hergestellt nach einem oder mehreren der zuvor erläuterten Verfahrensschritte, wobei die in den Behältnissen abgefüllte und in diesen abgekühlte Schmelze zumindest einer ersten Wärmebehandlung W_1 bei einer Temperatur T_{W_1} über einen Zeitraum t_{W_1} unterzogen wird, wobei $620^\circ\text{C} \leq T_{W_1} \leq 800^\circ\text{C}$, insbesondere $650^\circ\text{C} \leq T_{W_1} \leq 750^\circ\text{C}$, und/oder $1 \text{ min} \leq t_{W_1} \leq 200 \text{ min}$, vorzugsweise $10 \text{ min} \leq t_{W_1} \leq 60 \text{ min}$, ist.

[0027] Durch diesen Schritt entstehen Keimbildner und Lithiummetasilikat-Kristalle.

[0028] Ein entsprechender Lithiumsilikat-Glaskeramikrohling ist problemlos bearbeitbar, wobei der Werkzeugverschleiß minimal ist. Auch kann ein entsprechender Rohling in eine gewünschte Geometrie verpresst werden.

[0029] Insbesondere ist zur Erzielung einer finalen Kristallisation, insbesondere zur Bildung von Lithiumdisilikat-Kristallen bzw. Umwandeln der Metasilikat-Kristalle in Disilikat-Kristalle vorgesehen, dass der Lithiumsilikat-Glaskeramikrohling nach der ersten Wärmebehandlung W1 einer zweiten Wärmebehandlung W2 bei einer Temperatur T_{W2} über eine Zeit t_{W2} unterzogen wird, wobei $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 1040^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $800^{\circ}\text{C} \leq T_{W2} \leq 900^{\circ}\text{C}$, und/oder $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 200 \text{ min}$, vorzugsweise $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 30 \text{ min}$, ist.

[0030] Vorzugsweise werden bei den zu einer Keimbildung und Vorkristallisation bzw. finalen Kristallisation führenden Wärmebehandlungsschritten folgende Temperaturwerte und Aufheizraten gewählt. Bezuglich der ersten Wärmebehandlung ist insbesondere vorgesehen, dass diese zweistufig erfolgt, wobei eine erste Haltestufe im Bereich zwischen 640°C und 680°C und eine zweite Haltestufe zwischen 720°C und 780°C liegt. In jeder Stufe wird der aufgeheizte Formling über einen Zeitraum gehalten, wobei in der ersten Stufe ein Zeitraum bevorzugterweise zwischen 35 und 45 Minuten und in der zweiten Stufe zwischen 15 und 25 Minuten liegt.

[0031] Entsprechende Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlinge weisen eine hohe Transluzenz und chemische Beständigkeit auf. Sie zeichnen sich auch durch ihre Festigkeit aus. Eine Ausscheidung von Stabilisatormaterial, insbesondere Zirkonoxid ist nicht feststellbar. Daher sind entsprechende Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlinge insbesondere als Dentalmaterialien oder Komponenten solcher geeignet, wobei geformte Dentalprodukte in Form von z. B. Inlays, Onlays, Brücken, Verblendungen, Veneere, Facetten, Kronen, Teilkronen, Abutments Verwendung finden können.

[0032] Insbesondere zeigen entsprechende Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlinge eine extrem gute Bearbeitung mittels CAD/CAM, wobei nach der weiteren Wärmebehandlung ein hochtransparentes und hochfestes Produkt zur Verfügung steht, das eine hohe chemische Beständigkeit aufweist.

[0033] Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen und den diesen zu entnehmenden Merkmalen – für sich und/oder in Kombination –, sondern auch aus den nachstehenden Beispielen.

[0034] Es wurden Rohstoffe, wie Lithiumcarbonat, Quarz, Aluminiumoxid, Zirkondioxid im industriellen Maßstab mittels eines Taumelmischers gemischt, bis ein visuell einheitliches Gemenge vorlag. Dabei wurden insgesamt 5 Gemenge hergestellt, die sich darin unterschieden, dass das Zirkondioxid in der Korngröße voneinander abweichende Werte aufwies.

[0035] Die Zusammensetzung der Probenkörper für die durchgeführten Versuche in Gew.-% war folgende:

SiO ₂	58–60
Li ₂ O	13,5–20,5
ZrO ₂	9,0–12,5
P ₂ O ₅	3,0–7,5
Al ₂ O ₃	0,5–6,0
K ₂ O	0,5–3,5
CeO ₂	0,5–2,5
B ₂ O ₃	0–3
Na ₂ O	0–3
Tb ₄ O ₇	0–1,5.

Beispiel 1:

[0036] Es wurde ein Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 15 \mu\text{m}$, $d_{10} = 10,8 \mu\text{m}$, $d_{90} = 34,9 \mu\text{m}$ benutzt.

[0037] Das Gemenge wurde in einem hochtemperaturfesten Tiegel aus Platinlegierung über eine Zeit von 2,25 Stunden bei 1450°C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde sodann abgekühlt, zunächst über eine halbe Stunde auf 1450°C und sodann über eine halbe Stunde auf 1250°C gehalten. Anschließend wurde die Schmelze

in Formen gegossen, die für Presspellets oder Blöcke eines Volumens von 1 cm^3 bis 2 cm^3 geeignet sind, um eine maschinelle Bearbeitung vorzunehmen. Die Abkühlrate betrug 70 K/sec bis 600°C.

[0038] sodann erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Es zeigte sich ein amorphes und somit transparentes Glas. Sodann wurden die Formkörper einem Kristallisationsbrand unterzogen, wobei in einer ersten Wärmebehandlung die Formkörper über 60 Minuten auf 660°C und sodann in einer zweiten Wärmebehandlung über 8 Minuten auf 850°C gehalten worden sind. Anschließend erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei einer Überprüfung der Glaskeramik wurden einzelne Zirkonoxid-Ausscheidungen festgestellt, die die Glaskeramik opak werden ließ.

Beispiel 2:

[0039] Es wurde ein Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 0,7 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{10} = 0,2 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{90} = 2,2 \text{ } \mu\text{m}$ benutzt.

[0040] Das Gemenge wurde in einem hochtemperaturfesten Tiegel aus Platinlegierung bei einer Temperatur $T = 1500^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur über 6 Stunden gehalten. Anschließend wurde die Schmelze in Formen gegossen, die für Presspellets oder Blöcke eines Volumens von 1 cm^3 bis 2 cm^3 geeignet sind, um eine maschinelle Bearbeitung vorzunehmen. Die Abkühlrate betrug 70 K/sec bis 600°C. Sodann erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Es zeigte sich ein amorphes und somit transparentes Glas. Sodann wurden die Formkörper einem Kristallisationsbrand unterzogen. Zur Keimbildung bzw. Vorkristallisation wurde das Glas zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf 660°C erwärmt und bei dieser Temperatur 40 Minuten gehalten. Anschließend erfolgte eine weitere Erwärmung auf 750°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Die Haltezeit betrug 20 Minuten. Anschließend erfolgte die finale Kristallisation bei einer Temperatur von 850°C über 8 Minuten. Sodann erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei einer Überprüfung der Glaskeramik wurden keine Zirkonoxid-Ausscheidungen festgestellt.

Beispiel 3:

[0041] Es wurde ein Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 0,7 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{10} = 0,2 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{90} = 2,2 \text{ } \mu\text{m}$ benutzt.

[0042] Das Gemenge wurde in einem hochtemperaturfesten Tiegel aus Platinlegierung über eine Zeit von 6 Stunden bei 1500°C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde sodann abgekühlt und über eine halbe Stunde auf 1250°C gehalten. Anschließend wurde die Schmelze in Formen gegossen, die für Presspellets oder Blöcke eines Volumens von 1 cm^3 bis 2 cm^3 geeignet sind, um eine maschinelle Bearbeitung vorzunehmen. Die Abkühlrate betrug 70 K/sec bis 600°C. Sodann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es zeigte sich ein amorphes und somit transparentes Glas. Sodann wurden die Formkörper einem Kristallisationsbrand unterzogen. Zur Keimbildung bzw. Vorkristallisation wurde das Glas zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf 660°C erwärmt und bei dieser Temperatur 40 Minuten gehalten. Anschließend erfolgte eine weitere Erwärmung auf 750°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Die Haltezeit betrug 20 Minuten. Anschließend erfolgte die finale Kristallisation bei einer Temperatur von 850°C über 8 Minuten. Sodann erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei einer Überprüfung der Glaskeramik wurden keine Zirkonoxid-Ausscheidungen festgestellt.

Beispiel 4:

[0043] Es wurde ein Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 0,7 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{10} = 0,2 \text{ } \mu\text{m}$, $d_{90} = 2,2 \text{ } \mu\text{m}$ benutzt.

[0044] Das Gemenge wurde in einem hochtemperaturfesten Tiegel aus Platinlegierung über eine Zeit von 6 Stunden bei 1500°C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde sodann abgekühlt und über eine halbe Stunde auf 1200°C gehalten. Anschließend wurde die Schmelze in Formen gegossen, die für Presspellets oder Blöcke eines Volumens von 1 cm^3 bis 2 cm^3 geeignet sind, um eine maschinelle Bearbeitung vorzunehmen. Die Abkühlrate betrug bis 600°C 70 K/sec. Sodann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es zeigte sich ein amorphes und somit transparentes Glas. Sodann wurden die Formkörper einem Kristallisationsbrand unterzogen. Dabei wurde das Glas zunächst von Raumtemperatur mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf 660°C erwärmt und bei dieser Temperatur 40 Minuten gehalten. Anschließend erfolgte eine weitere Erwärmung auf 750°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min. Die Haltezeit betrug 20 Minuten. Anschließend erfolgte die finale Kristallisation bei einer Temperatur von 850°C über 8 Minuten. Sodann erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei einer Überprüfung der Glaskeramik wurden einzelne Zirkonoxid-Ausscheidungen festgestellt, die die Glaskeramik opak werden ließ.

Beispiel 5:

[0045] Es wurde ein Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{10} = 0,3 \mu\text{m}$, $d_{90} = 5,8 \mu\text{m}$ benutzt.

[0046] Das Gemenge wurde in einem hochtemperaturfesten Tiegel aus Platinlegierung über eine Zeit von 4 Stunden bei 1500°C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde sodann über 1 Stunde auf 1450°C gehalten. Anschließend wurde die Schmelze in Formen gegossen, die für Presspellets oder Blöcke eines Volumens von 1 cm^3 bis 2 cm^3 geeignet sind, um eine maschinelle Bearbeitung vorzunehmen. Die Abkühlrate bis 600°C betrug 70 K/sec . Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Es zeigte sich ein amorphes und somit transparentes Glas. Sodann wurden die Formkörper einem Kristallisierungsbrand unterzogen, wobei in einer ersten Wärmebehandlung die Formkörper über 60 Minuten auf 620°C (Vorkristallisation) und sodann in einer zweiten Wärmebehandlung über 8 Minuten auf 850°C (finale Kristallisation) gehalten worden sind. Anschließend erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Bei einer Überprüfung der Glaskeramik wurden zahlreiche kleine Zirkonoxid-Ausscheidungen festgestellt, die die Glaskeramik opak werden ließ.

[0047] Aus den zuvor wiedergegebenen Beispielen ergibt sich, dass bei Verwendung von Zirkonoxid-Pulver mit einer Korngröße $d_{50} = 0,7 \mu\text{m}$, einer Aufschmelztemperatur von 1500°C und einer gegenüber dieser niedrigeren Abfließtemperatur Glaskeramikkörper herstellbar sind, die Zirkonoxid-Ausscheidungen nicht zeigen. Die Glaskeramikkörper wiesen eine hohe Transluzenz auf. Chemische und mechanische Überprüfungen zeigen eine hohe Beständigkeit und Festigkeit.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 19750794 A1 [0002]
- DE 10336913 B4 [0002]
- DE 102009060274 A1 [0003]
- WO 2012/175450 A1 [0003]
- WO 2012/175615 A1 [0003]
- WO 2013/053865 A2 [0003]
- EP 2662342 A1 [0003]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befühlen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

2. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ mit $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ und $T_{AU} \geq 1400^\circ\text{C}$, wobei das Befühlen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

3. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H ,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befühlen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A mit $5 \text{ K/sec} \leq A \leq 100 \text{ K/sec}$ bis zu einer Temperatur T_M mit $T_M \geq 600^\circ\text{C}$ erfolgt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} mit $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H mit $t_H \geq 1 \text{ h}$,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} \geq T_{AB}$, wobei das Befühlen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A erfolgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glasrohlings mit einer Zusammensetzung mit zumindest 8 Gew.-%, vorzugsweise 9 bis 20 Gew.-%, eines Stabilisators aus der Gruppe ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen dieser, umfassend die Verfahrensschritte

- Mischen von den Stabilisator in Pulverform enthaltenden Rohstoffen, wobei das Pulver eine Korngröße $d_{50} = x$ mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist,
- Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} mit $1450^\circ\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^\circ\text{C}$ in einem Behälter und Halten der Schmelze in dem Behälter über eine Zeit t_H mit $t_H \geq 1 \text{ h}$,
- Abfüllen der homogenisierten Schmelze in Behältnisse, wobei die Abflusstemperatur T_{AB} aus dem Behälter beträgt $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ mit $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ und $T_{AU} \geq 1400^\circ\text{C}$, wobei das Befühlen der Behältnisse und Formgeben der Schmelze in diesen mit einer Abkühlrate A mit $5 \text{ K/sec} \leq A \leq 100 \text{ K/sec}$ bis zu einer Temperatur T_M mit $600^\circ\text{C} \leq T_M$ erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, Anspruch 2 oder Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmelze aus dem Behälter mit der Abflusstemperatur T_{AB} mit $T_{AU} - Y^\circ\text{C} = T_{AB}$ mit $150^\circ\text{C} \leq Y \leq 350^\circ\text{C}$ abgegeben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, Anspruch 2 oder Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aufschmelzen der Rohstoffe bei einer Temperatur T_{AU} mit $1450^{\circ}\text{C} \leq T_{AU} \leq 1600^{\circ}\text{C}$ erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, Anspruch 2, Anspruch 3, Anspruch 4 oder Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das verwendete Pulver des Weiteren eine Korngröße $d_{10} = 0,5 x$ und/oder $d_{90} = 1,5 x$, insbesondere $d_{10} = 0,5 x$ und $d_{90} = 1,5 x$, mit $0,3 \mu\text{m} \leq x \leq 1,5 \mu\text{m}$ aufweist.

9. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmelze beim Befühlen der Behältnisse eine Temperatur T_B mit $1150^{\circ}\text{C} \leq T_B \leq T_{AB}$ aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, Anspruch 2, Anspruch 3, Anspruch 4 oder Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Rohstoffe bzw. die aus diesen gebildete Schmelze in dem Behälter bei der Temperatur T_{AU} über die Zeit t_H mit $t_H \geq 1 \text{ h}$, insbesondere $2 \text{ h} \leq t_H \leq 7 \text{ h}$ gehalten wird.

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmelze in dem Behälter durch Thermik homogenisiert wird, wobei ggfs. während des Homogenisierens die Schmelze in dem Behälter abgekühlt wird.

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmelze in dem Behälter in dessen Auslassbereich auf die Temperatur T_{AB} abgekühlt wird, insbesondere mit $1200^{\circ}\text{C} \leq T_{AB} \leq 1300^{\circ}\text{C}$.

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Stabilisator mehr als 90 Gew.-% ZrO_2 , insbesondere mehr als 95 Gew.-% ZrO_2 , bevorzugterweise mehr als 97,5 Gew.-% ZrO_2 enthält.

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Schmelzen der Rohstoffe in dem Behälter und Homogenisieren in diesem, insbesondere durch Thermik, die Schmelze unmittelbar in die Behältnisse abgefüllt wird.

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmelze in dem Behältnis bis zu einer Temperatur T_M mit $T_M \geq 600^{\circ}\text{C}$ mit der Abkühlrate A mit $5 \text{ K/sec} \leq A \leq 100 \text{ K/sec}$ abgekühlt wird.

16. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung des Rohlings in Gew.-% enthält:

SiO_2	46,0–72,0
Li_2O	10,0–25,0
ZrO_2	8,0–20,0
Al_2O_3	0,1–8,0
K_2O	0,1–5,0
CeO_2	0,0–4,0
B_2O_3	0,0–4,0
Na_2O	0,0–4,0
Tb_4O_7	0,0–2,5

zumindest einen Keimbildner 1,0–10,0

wie P_2O_5

sowie 0,0 bis 4,0 von zumindest einem Additiv,

wobei das Additiv zumindest ein Oxid aus der Gruppe BaO , CaO , MgO , MnO , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Y_2O_3 ist und die Gesamtsumme 100 Gew.-% ausmacht.

17. Verfahren zur Herstellung eines Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings unter Verwendung des Lithiumsilikat-Glasrohlings hergestellt nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die in den Behältnissen abgefüllte und in diesen abgekühlte Schmelze zumindest einer ersten Wärmebehandlung W1 bei einer Temperatur T_{W1}

über einen Zeitraum t_{W1} unterzogen wird, wobei $620^\circ\text{C} \leq T_{W1} \leq 800^\circ\text{C}$, insbesondere $650^\circ\text{C} \leq T_{W1} \leq 750^\circ\text{C}$, und/oder $1 \text{ min} \leq t_{W1} \leq 200 \text{ min}$, vorzugsweise $10 \text{ min} \leq t_{W1} \leq 60 \text{ min}$, ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Wärmebehandlung W1 in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei insbesondere in der ersten Stufe eine Temperatur T_{St1} mit $630^\circ\text{C} \leq T_{St1} \leq 690^\circ\text{C}$ und/oder in der zweiten Stufe eine Temperatur T_{St2} mit $720^\circ\text{C} \leq T_{St2} \leq 780^\circ\text{C}$ eingestellt.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Lithiumsilikat-Glaskeramikrohling nach der ersten Wärmebehandlung W1 einer zweiten Wärmebehandlung W2 bei einer Temperatur T_{W2} über eine Zeit t_{W2} unterzogen wird, wobei $800^\circ\text{C} \leq T_{W2} \leq 1040^\circ\text{C}$, vorzugsweise $800^\circ\text{C} \leq T_{W2} \leq 900^\circ\text{C}$, und/oder $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 200 \text{ min}$, vorzugsweise $5 \text{ min} \leq t_{W2} \leq 30 \text{ min}$, ist.

20. Verwendung des Lithiumsilikat-Glaskeramikrohlings nach zumindest einem der Ansprüche 17 bis 19 als Dentalmaterial oder als Komponente eines Dentalmaterials.

21. Dentalprodukt hergestellt aus dem Lithiumsilikat-Glaskeramikrohling nach zumindest einem der Ansprüche 17 bis 19.

Es folgen keine Zeichnungen